

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06080972 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 03 . 94**

(51) Int. Cl.

**C10G 45/06**  
**B01J 23/74**  
**B01J 23/80**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **05045154**

(22) Date of filing: **05 . 03 . 93**

(30) Priority: **17 . 07 . 92 JP 04190810**

(71) Applicant: **SEKIYU SANGYO KASSEIKA**  
**CENTER COSMO OIL CO LTD**

(72) Inventor: **TAWARA KINYA**  
**IWANAMI HIKOICHI**  
**NISHIMURA TAKESHI**

(54) **DEPTH DESULFURIZATION OF**  
**LIGHT-TO-MIDDLE OIL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable considerable-depth desulfurization of easily handleable light-to-middle oil such as kerosine as a starting material even in the presence of hydrogen gas contg. CO<sub>2</sub> under a pressure of at most 30kg/cm<sup>2</sup>G in the step of desulfurizing the starting material in the production therefrom of hydrogen for use in a fuel cell system, etc., while suppressing a methanation reaction and prolonging the life span of a catalyst.

CONSTITUTION: Light-to-middle oil is desulfurized in the presence of a gas contg. hydrogen and a catalyst having less than 40wt.%, in terms of a metal, nickel or nickel oxide borne on zinc oxide, iron oxide or a compound oxide thereof and having a nitrogen monoxide adsorptivity of at least 0.02cc/m<sup>2</sup> (wherein m<sup>2</sup> is the unit area of the surface area of the catalyst) under a pressure of at most 30kg/cm<sup>2</sup>G at a temp. of 180 to 440°C at an LHSV of 0.1 to 2h<sup>-1</sup>.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80972

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 45/06		Z 2115-4H		
B 0 1 J 23/74	3 2 1	M 8017-4G		
23/80		M 8017-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-45154	(71)出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(22)出願日	平成5年(1993)3月5日	(71)出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
(31)優先権主張番号	特願平4-190810	(72)発明者	依 欣也 埼玉県浦和市前地3丁目9番9号
(32)優先日	平4(1992)7月17日	(72)発明者	岩波 彦一 茨城県猿島郡五霞村元栗橋5087番地10号
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	西村 武 埼玉県幸手市北3丁目7番21号 エステートピア巻島1-106
		(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54)【発明の名称】 中軽質油の深度脱硫方法

(57)【要約】

【構成】 中軽質油を脱硫する方法において、水素を含有するガスの存在下、ニッケル又は酸化ニッケルを金属換算で40重量%未満酸化亜鉛、酸化鉄又はこれらの複合酸化物に担持し、触媒表面積の単位面積当たり0.02cc/m<sup>2</sup>以上の一酸化窒素吸着能を有する触媒を用いて、温度130～440℃、LHSV0.1～2h<sup>-1</sup>、圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>G以下の条件下で脱硫することを特徴とする中軽質油の深度脱硫方法。

【効果】 燃料電池システム等で用いる水素を、取扱い易い灯油等の中軽質油を原料として製造する場合において、その原料の脱硫工程を、圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>G以下で、CO<sub>2</sub>を含有する水素ガスの存在下においても、かなりの高深度脱硫が可能とし、メタネーション反応を抑制でき、触媒寿命も長く、極めて工業的価値が高いものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中軽質油を脱硫する方法において、水素を含有するガスの存在下、ニッケル又は酸化ニッケルを酸化亜鉛、酸化鉄又はこれらの複合酸化物に金属換算で40重量%未満担持し、反応温度域において触媒表面積の単位面積当たり、0.02cc/m<sup>2</sup>以上の一酸化窒素吸着能を有する触媒を用い、温度180～440℃、LHSV 0.1～2h<sup>-1</sup>、圧力30kg/cm<sup>2</sup>G以下の条件下で脱硫することを特徴とする中軽質油の深度脱硫方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はナフサ、灯油等を中心とする中軽質油の深度脱硫方法に関し、特に、これら中軽質油の水蒸気改質により水素を発生させる際の前処理工程として行われる原料である中軽質油の深度脱硫方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 工業用又は燃料電池システム等にて用いる水素を、ナフサ、灯油等の中軽質油の水蒸気改質にて得る場合には、水蒸気改質触媒を保護する目的でこれら中軽質油からなる原料油中の全硫黄分を予め0.5wtppm以下、好ましくは0.2wtppm以下までに脱硫しておく必要がある。従来、上記原料の水蒸気改質に先だて行われている代表的な脱硫法は、Ni-Mo系又はCo-Mo系触媒の存在下、水素気流中、約300～400℃、圧力約1.5～4.0kg/cm<sup>2</sup>Gにて原料中の有機硫黄を水添分解した後、生成するH<sub>2</sub>SをZnOにて吸着させて除去する水添脱硫方法（以下、脱硫法（1）という）である、また、この他に灯油を原料として用い、大

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記脱硫法（1）において原料中の硫黄分を十分に低減させるためには、約95%以上もの高純度の水素ガスを用いることが不可欠であった。これに対し、工業用の水素製造装置においては、水蒸気改質工程の後、生成ガス中に含まれるCO、CO<sub>2</sub>を除去して水素純度を高めるため、

【0004】 ところで、前述の燃料電池システム等においては、ナフサ、灯油等の中軽質油を原料として水素を得るためには、硫黄を高度化し、かつ高圧高温度、低圧下の条件下で処理し、得られることが要される。この要求に応じて、硫黄を高度化するには、上記の脱硫法（1）

を不要とし、また10kg/cm<sup>2</sup>G以下の圧力で、かつ高純度の水素の代わりに、水蒸気改質後のガスに含まれるCOをCO<sub>2</sub>に転化し、このCO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを用いて、原料中の硫黄分を約0.5wtppm以下程度までに脱硫することが考えられる。しかし、前述の脱硫法（1）では、用いる水素ガス中にCO<sub>2</sub>が含まれていると脱硫効率が低下し、原料油中の硫黄分を所定値までに低減することが困難であった。

【0005】 また、前記脱硫法（2）で用いる触媒はNi担持量が多いため、この触媒を用いて吸着脱硫を行うと触媒寿命が短くなり、更にメタネーション反応が生じ、排ガス中のメタン濃度が上昇し、発熱により温度制御が困難になるという欠点があった。

【0006】 従って、本発明は低圧条件下において、CO<sub>2</sub>を含有する水素ガスを用いても、メタネーション反応を伴わず、触媒寿命を減少させずにナフサ、灯油等の中軽質油の硫黄分濃度を0.5wtppm以下にまで低減できる深度脱硫方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意研究した結果、所定量のニッケル又は酸化ニッケルを酸化亜鉛、酸化鉄又はこれらの複合物に担持させた触媒を用いれば、低圧条件でCO<sub>2</sub>含有水素ガスを用いても原料中の有機硫黄の水添分解及び当該反応により発生したH<sub>2</sub>S吸着除去の両者を極めて効率よく行うことができること、更にこの触媒の使用温度域における一酸化窒素吸着能を特定の範囲とすればメタネーションを防止でき、かつ触媒寿命が延長されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は中軽質油を脱硫する方法において、水素を含有するガスの存在下、ニッケル又は酸化ニッケルを酸化亜鉛、酸化鉄又はこれらの複合酸化物に金属換算で40重量%未満担持し、反応温度域において触媒表面積の単位面積当たり0.02cc/m<sup>2</sup>以上の一酸化窒素吸着能を有する触媒を用いて、温度180～440℃、LHSV 0.1～2h<sup>-1</sup>、圧力30kg/cm<sup>2</sup>G以下の条件下で脱硫することを特徴とする中軽質油の深度脱硫方法に係るものである。

【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される触媒は、ニッケル又は酸化ニッケル（以下、説明の便宜上単に「Ni」と記す）を金属換算で40重量%未満酸化亜鉛、酸化鉄又はこれらの複合酸化物（以下、説明の便宜上単に「ZnO等」と記す）に担持させたものである。反応温度域において触媒表面積の単位面積当たり0.02cc/m<sup>2</sup>以上の一酸化窒素吸着能（以下、単に「NO吸着能」と記す）を有するものである。また、Ni等のZnO等の担持量は、1重量%以上であれば好ましくは10重量%未満、特に2～30重量%とすることが好ましい。1重量%未満では、Niによる脱硫効率が充分でなく、10重量%以上になると脱硫効率が飽和

し、メクネーション反応が生起し、発熱し、反応温度の制御が困難になる。

【0010】触媒のNO吸着能が0.02cc/m<sup>2</sup>未満の場合には、脱硫活性が低く、目標とする硫黄分を得ることが困難となる。触媒のNO吸着能は、活性金属の担体への分散性を示すものと位置付けられるが、本発明においては活性金属の脱硫活性とNO吸着能との間に相関性があることが見出された。従って、NO吸着能が大きければ活性金属の脱硫能力も大きいので、用いる活性金属がNO吸着能を最大に発揮する条件で反応を行うのが好ましい。活性金属が最大NO吸着能を示す条件は、担体と反応温度の両者が関係し、担体として酸化亜鉛を用いた場合は約300℃以上の高温域で、また酸化鉄を担体とした場合は約250℃以下の低温域で最大NO吸着能が得られる。

【0011】尚、ここでNO吸着量は、NiをZnO等に担持した触媒をその触媒の使用温度域まで上昇させた後、約1～3時間程度、水素気流中で還元処理し、降温させた後にヘリウム気流中で一定量のNOを放出し、平衡に達するまで触媒にNOを吸着させ、吸着前後のNO量の差から測定することができる。

【0012】本発明に用いられる触媒の場合、その比表面積は特に制限されないが、約2m<sup>2</sup>/g以上の比表面積があれば十分に高い反応速度が得られる。一方、比表面積があまり大きい場合は、単位触媒床容積あたりの触媒充填量が減少し、単位触媒床容積あたりのH<sub>2</sub>S吸着量が減少することにより触媒寿命が減少することがある。従って、触媒の好ましい比表面積は約2～150m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは約3～110m<sup>2</sup>/gである。

【0013】本発明に使用される担体としての酸化亜鉛は、酢酸亜鉛、塩基性酢酸亜鉛、硝酸亜鉛等無機亜鉛塩又は安息香酸亜鉛、乳酸亜鉛、クマール酸亜鉛、酢酸亜鉛等の有機亜鉛を加熱分解するか、あるいは金属亜鉛を空気中で焼成することにより製造することができる。また、酸化鉄としては、鉄の価数やタイプに影響されず種々のものを用いることができ、例えば酸化第二鉄ならば硝酸第二鉄、硫酸第二鉄等の鉄(II)塩水溶液にアルカリを加えて得られる酸化鉄(II)水和物を焼成することにより得たものを用いることができる。更に、N

【0014】また、本発明の触媒には、担体としてH<sub>2</sub>S吸着能を有する酸化鉄、酸化亜鉛及びこれらの混合体以外に酸化銅等の金属酸化物が含まれていてもよい。活性金属として銅、鉄、酢酸銅等以外に、ニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、チタン、バナジウム、モリブデン、セレン、タングステン、鉛、カドミウム、その他金属成分とこれらの混合体が含まれていてもよ

い。

【0015】上記のZnO等にNiを担持する方法は、含浸法、共沈澱法等の公知の方法を用いることができる。具体的に一例を挙げると、次のような方法により、ZnO等にNiを担持することができる。

【0016】以下、酸化亜鉛を例にとり説明すると：

【0017】含浸法では、まず、所定量の酸化亜鉛を秤量し、攪拌しながら水を徐々に滴下することにより、酸化亜鉛の内部に吸水させる。この吸水は、酸化亜鉛の内部において飽和されるまで行うのが好ましく、この飽和吸水量と既知の酸化亜鉛から、必要なNi量を算出する。次に、このNi量に基づいて適宜の濃度に調整した上記Ni塩の水溶液を、水の場合と同様に、秤量した所定量の酸化亜鉛に攪拌しながら徐々に滴下して飽和吸水させ、乾燥、焼成すればよい。また共沈澱法では、亜鉛の酢酸塩、硝酸塩等の水溶液と、Niの硝酸塩、酢酸塩等の水溶液との混合物に、アルカリ水溶液を加えて沈澱を作り、この沈澱を濾過、洗浄後、乾燥、焼成すればよい。上記の含浸法において、Niの担持量を増加させたい場合は、上記の含浸操作を繰り返せばよい。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化鉄を担体として用いた場合も同様に調製することができる。

【0018】以上のNiを酸化亜鉛に担持させた触媒は、本発明において、水素存在下で用いられるが、より活性を発揮させるためには事前に還元しておくことが好ましい。

【0019】また、本発明で脱硫法に用いることができる原料は、硫黄分を約1～150wtppm程度含有するナフサ、灯油等の中軽質油である。

【0020】更に、本発明の脱硫方法においては、水素気改質炉出口ガスあるいは、その後のCO変成工程を経たガス、より具体的には、CO<sub>2</sub>を含有しが濃度が約75%程度のガスであっても、原料脱硫工程の循環ガスとして用いることができ、所定の条件で反応させることにより、原料中の硫黄分を約0.5wtppm以下、必要に応じては約0.2wtppm以下までに脱硫することができる。

【0021】本発明においては、前記した触媒を固定床反応塔に充填し、温度180～1400℃、好ましくは約280～440℃、LHSV約0.1～2h<sup>-1</sup>、好ましくは約0.2～1.5h<sup>-1</sup>、圧力3.0kg/cm<sup>2</sup>G以下、好ましくは1～10kg/cm<sup>2</sup>Gとすることにより、水素濃度が75%程度でCO<sub>2</sub>を含有するガスを用いることによっても、原料中の硫黄分を約0.5wtppm程度までに脱硫することができる。反応温度が約180℃未満の場合、LHSVが約2h<sup>-1</sup>より速い場合は原料中の硫黄分濃度を約0.5wtppm以下にすることができ、また反応温度が約140℃より高い場合は、触媒寿命の点で好ましくない。

【0022】

【作用】本発明では、ニッケルスは酸化ニッケルを酸化亜鉛、酸化鉄又はこれら複合酸化物に担持させた触媒が特定の温度、LHSV、圧力条件において、水素を含有するガスの存在下で、中軽質油を、硫黄分約0.5wtppm、あるいは約0.2wtppmまで、深度脱硫するとともに、発生するH<sub>2</sub>Sを吸着除去する作用をなす。また、この深度脱硫方法は、市販のNi系触媒ではCO<sub>2</sub>含有水素ガスの存在下で脱硫を行うとメタネーション反応が激しく起き、触媒寿命も著しく短いのにに対し、メタネーション反応が起きず、かつ触媒寿命が長いのが特徴である。

#### 【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

（使用する触媒の調製）酸化ニッケルを酸化亜鉛に対して9.2wt%担持した触媒を調製した。調製方法は次の手順によった。所定量の酸化亜鉛に、攪拌しながらビュレットを用いて、水をゆっくり滴下し、酸化亜鉛の飽和含水量を事前に測定したところ0.33ml/g-酸化亜鉛であった。この値を基に、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを12.3g、10mlの水に溶解したニッケル含有水溶液を作り、上記と同様の操作を行い、所定量の酸化亜鉛にニッケル含有水溶液を含浸させた。含浸後、120℃で12時間乾燥、200℃、300℃、400℃で各々1時間、510℃で14時間焼成を行い、1回目の担持を終了した。次に、1回目のニッケル担持操作終了した酸化亜鉛に、上記と同様の操作により2回目の担持を行い、最終的に酸化ニッケルとして酸化亜鉛に対して9.※30

密度(15℃、g/cm <sup>3</sup> )	0.7945
硫黄分(wtppm)	49
組成(wt%)	
飽和分	82.8
アロフィン分	0.4
芳香族分	16.8
蒸留(15に2.5.4による)	
初留点(℃)	155.5
10%留出点(℃)	173.0
30%留出点(℃)	186.5
50%留出点(℃)	200.5
70%留出点(℃)	217.0
90%留出点(℃)	238.5
終点(℃)	263.0

【0029】（脱硫反応2）H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>混合ガスの代わりに高圧の飽和水素を用い反応温度380℃、LHSV=0.5h<sup>-1</sup>にした以外は（脱硫反応1）と同様に行った。その結果、脱硫灯油中の硫黄分含有量は0.14wtppmであった。

#### 【0030】実施例2

※2wt%担持した触媒を得た。

【0025】次に、上記で得られた触媒のNO吸着量を以下の手順に従い測定した。酸化ニッケルを酸化亜鉛に担持した触媒をヘリウム気流中で30分間で390℃まで昇温し、この温度を維持しながらヘリウムを水素に換え、120分間触媒を還元。この後、水素を再びヘリウムに換え、40分間で40℃まで降温し、この温度下で大気圧にてNO一定量を流出させ、平衡に達するまで繰り返しNOを吸着させた。この際、未吸着のNO量をTCD検出器を備えたガスクロ分析装置で測定し、吸着前後のNO量から、触媒単位重量当たりのNO吸着量を算出。触媒のNO吸着量は0.099cc/m<sup>2</sup>であった。

【0026】更に、触媒の比表面積をBET測定器で測定し、3m<sup>2</sup>/gを得た。そして、（触媒単位重量当たりのNO吸着量）×（触媒の比表面積）から触媒単位表面積当たりの吸着NO量を算出した。

【0027】（脱硫反応1）上記により得られた酸化ニッケルを酸化亜鉛に対して9.2wt%担持した触媒を6ml取り、所定の反応管に充填し、表1に示す性状の灯油を原料としてH<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>混合ガス（H<sub>2</sub>:7.5vol%, CO<sub>2</sub>:2.5vol%）の存在下、H<sub>2</sub>/灯油容量比=300、反応圧力5kg/cm<sup>2</sup>G反応温度320℃、LHSV

1.0h<sup>-1</sup>の条件で、脱硫反応を行った。上記の反応管としては、直径9.5mm、内径7.9mm、長さ210mmのものを使用した。以上の結果、脱硫後の灯油の硫黄含有量は0.2wtppmであった。また生成ガス中のメタンの濃度は0.7vol%以下であった。

#### 【0028】

#### 【表1】

実施例1で用いたNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O水溶液の代わりにNi(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの10.5gを10mlの水に溶解した水溶液を用い、実施例1と同様の操作を行うことにより、酸化ニッケルとして酸化亜鉛に対して9.3wt%担持した触媒を得た。また触媒のNO吸着量は0.08cc/m<sup>2</sup>であった。触媒の比表面積

は $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この触媒を用いて、実施例1と同様の操作を行い脱硫反応を行った結果、脱硫後の灯油の全硫黄含有量は $0.2\text{ wtppm}$ であった。また生成ガス中のメタンの濃度は $0.7\text{ vol}\%$ 以下であった。

#### 【0031】実施例3

酢酸亜鉛 $5.3\text{ g}$ と硝酸ニッケル $1.9\text{ g}$ を $600\text{ ml}$ の水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム $2.2\text{ g}$ を $200\text{ ml}$ の水に溶解した炭酸アンモニウム水溶液と $15\%$ のアンモニア水を加えて、炭酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルの沈殿を作り、 $12$ 時間程放置した。この沈殿物を濾過、水洗後、 $120^\circ\text{C}$ で $12$ 時間乾燥、空気を投入しながら、 $200^\circ\text{C}$ で $1$ 時間、 $300^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、 $400^\circ\text{C}$ で $1$ 時間、 $510^\circ\text{C}$ で $16$ 時間焼成し、酸化ニッケルの酸化亜鉛への担持量 $15.4\text{ wt}\%$ の触媒を得た。また触媒の $\text{NO}$ 吸着量は $0.348\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。触媒の比表面積は $4.7\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この触媒を用いて、実施例1と同様の操作により脱硫反応を行った結果、脱硫後の灯油の硫黄含有量は $0.05\text{ wtppm}$ 以下であった。また排出ガス中のメタン濃度は $0.70\text{ vol}\%$ 以下であった。

#### 【0032】実施例4

酢酸亜鉛 $94.5\text{ g}$ と硝酸ニッケル $77.8\text{ g}$ を $1200\text{ ml}$ の水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム $2.2\text{ g}$ を $200\text{ ml}$ の水に溶解した炭酸アンモニウム水溶液と $15\%$ のアンモニア水を加えて、炭酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルの沈殿を作り、 $12$ 時間程放置した。この沈殿物を濾過、水洗後、 $120^\circ\text{C}$ で $12$ 時間乾燥、空気を投入しながら、 $200^\circ\text{C}$ で $1$ 時間、 $300^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、 $400^\circ\text{C}$ で $1$ 時間、 $510^\circ\text{C}$ で $16$ 時間焼成し、酸化ニッケルの酸化亜鉛への担持量 $29.1\%$ の触媒を得た。無機の $\text{NO}$ 吸着量は $0.154\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。またこの触媒の比表面積は $9.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお触媒の荷比重は $1.53\text{ g}/\text{cc}$ であった。この触媒を用いて、実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。脱硫後の灯油の硫黄含有量は $0.05\text{ wtppm}$ であった。また排出ガス中のメタン濃度は $0.70\text{ vol}\%$ 以下であった。

#### 【0033】実施例5

実施例1と同様の操作により、 $\text{NiO}$ ・ $6\text{H}_2\text{O}$ の $6.6\text{ g}$ を $10\text{ ml}$ の水に溶解した水溶液を用い、酸化ニッケルとして酸化亜鉛に対して $5.0\text{ wt}\%$ 担持した触媒を得た。また触媒の $\text{NO}$ 吸着量は $0.038\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。触媒の比表面積は $4\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この触媒を用いて実施例1と同様の操作により脱硫反応を行った結果、脱硫後の灯油の硫黄含有量は $0.2\text{ wtppm}$ であった。また排出ガス中のメタン濃度は $0.70\text{ vol}\%$ 以下であった。

#### 【0034】実施例6

実施例1と同様の操作により、 $\text{NiO}$ ・ $6\text{H}_2\text{O}$ の $2.3\text{ g}$ を $10\text{ ml}$ の水に溶解した水溶液を用い、

酸化ニッケルとして酸化亜鉛に対して $21.2\text{ wt}\%$ 担持した触媒を得た。この場合において、含浸操作は $3$ 回行った。また触媒の $\text{NO}$ 吸着量は $0.090\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。また、上記触媒を反応管に充填後、圧力 $9.0\text{ kg}/\text{m}^2\text{G}$ 、温度 $390^\circ\text{C}$ 純水素を流速 $60\text{ ml}/\text{分}$ で $21$ 時間流して、還元処理を行ってから脱硫反応に供した。脱硫は実施例1と同様の条件下で行い、その結果、脱硫後の硫黄含有量は $0.1\text{ wtppm}$ 以下であった。また排出ガス中のメタン濃度は $0.70\text{ vol}\%$ であった。

#### 【0035】実施例7

硝酸第二鉄 $215\text{ g}$ と硝酸ニッケル $38.9\text{ g}$ を $750\text{ ml}$ の水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム $2.2\text{ g}$ を $200\text{ ml}$ の水で溶解した炭酸アンモニウム水溶液を $1260\text{ ml}$ 加え、 $\text{pH}6.3$ に調整して炭酸第二鉄と塩基性炭酸ニッケルを沈殿させ、 $12$ 時間放置した。その後、この沈殿物を濾過し、水洗後に $120^\circ\text{C}$ で $12$ 時間乾燥し、空気を投入しながら $200^\circ\text{C}$ で $12$ 時間、 $400^\circ\text{C}$ で $12$ 時間焼成し、酸化ニッケルの酸化第二鉄への担持量 $15.2\%$ の触媒を得た。得られた触媒の $\text{NO}$ 吸着量は $0.14\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。この触媒の反応管に充填後、圧力 $2.0\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $200^\circ\text{C}$ 、純水素を流速 $60\text{ ml}/\text{分}$ で $50$ 時間流して、還元処理を行ってから脱硫反応に供した。脱硫は反応温度 $220^\circ\text{C}$ 以外は実施例1と同様の条件で行い、その結果、脱硫後の硫黄含有量は $0.1\text{ ppm}$ 以下であった。尚、 $\text{NO}$ 吸着量は還元処理温度を $200^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様に行った。

#### 【0036】実施例8

硝酸第二鉄 $114\text{ g}$ と酢酸亜鉛 $61\text{ g}$ と硝酸ニッケル $26\text{ g}$ を $1100\text{ ml}$ の水に溶解して混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム $2.2\text{ g}$ を $200\text{ ml}$ の水で溶解した炭酸アンモニウム水溶液を $910\text{ ml}$ 加えて、 $\text{pH}6.7$ にして炭酸第二鉄と炭酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルを沈殿させ、 $12$ 時間放置した。その後、この沈殿物を濾過し、水洗後に $120^\circ\text{C}$ で $12$ 時間乾燥し、空気を投入しながら $200^\circ\text{C}$ で $12$ 時間、 $400^\circ\text{C}$ で $12$ 時間焼成し、酸化ニッケルの酸化第二鉄への担持量 $11.3\%$ の触媒を得た。触媒の $\text{NO}$ 吸着量は $0.06\text{ cc}/\text{m}^2$ であった。この触媒を反応管に充填後、実施例7と同様の条件で還元を行い、脱硫反応に供した。脱硫は反応温度 $300^\circ\text{C}$ 以外は実施例1と同様の条件で行い、その結果、脱硫後の硫黄含有量は $0.1\text{ ppm}$ 以下であった。尚、 $\text{NO}$ 吸着量は実施例7と同様に行った。

#### 【0037】実施例9

実施例8で用いた触媒と比較のために市販の触媒を用い、実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。なお、市販の触媒は $\text{NiO}$ ・ $77.5\text{ wt}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ・ $12.0\text{ wt}\%$ 、 $\text{SiO}_2$ ・ $9.0\text{ wt}\%$ 、 $\text{CaO}$ ・ $1.5\text{ wt}\%$ の組成、比表面積は $13.5\text{ m}^2/\text{g}$ を用いた。以上の結果を対比して示す。

【0038】

\* \* 【表2】

累積通油 時間 (h)	脱硫灯油硫黄分 (wtppm)		排出ガスの $\text{CH}_4$ (vol%)	
	実施例3で 用いた触媒	市販の触媒	実施例3で 用いた触媒	市販の触媒
20	0.05以下	0.1	0.7	50.7
40				49.6
60			0.6	
110	0.05以下	0.2		40.2
150			0.40	
200	0.05	0.3		24.4
230		0.4		19.3
260		0.5		13.4
270	0.05	0.6	0.2	8.4
500	0.05		0.16	
700	0.05		0.14	
1000	0.15		0.10	

【0039】表2の結果より、実施例3で用いた触媒は1000時間後も硫黄分0.15wtppmまでの脱硫活性を有していたが、市販の触媒は110時間ですでに硫黄分0.2wtppmまでの脱硫活性に低下しており、本発明の触媒は市販の触媒に比べて約10倍の寿命を有することがわかる。また、実施例3で用いた触媒は排ガス中の $\text{CH}_4$ 濃度が極めて低く、メタネーションを起こさない※

※ことがわかる。

【0040】実施例10

実施例4で得られた触媒を用いて、実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

累積通油 時間 (h)	脱硫灯油硫黄分 (wtppm)	排出ガスの $\text{CH}_4$ (vol%)
	実施例4で用いた触媒	実施例4で用いた触媒
20	0.05	0.7
40		
60		0.6
110	0.05	
150		0.40
200	0.05	
230		
260		
270	0.05	0.2
500	0.05	0.16
700	0.05	0.14
1000	0.05	0.10
1200	0.05	
1400	0.05	
1600	0.05	
1700	0.20	

【0042】実施例11

酢酸亜鉛112.7gと硝酸ニッケル42.8gを1000mlの水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム22gを200mlの水に溶解した炭酸アンモニウム水溶液と15%のアンモニア水を加えて、酢酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルの沈降を促し、12時間程放置した。この沈降物を濾過、水洗後、120℃で12時間乾燥、空気を投入しながら、200℃で1時間、300℃で2時間、400℃で1時間、510℃で

16時間焼成して触媒を調製した。また調製された触媒に補強材として $\text{Al}_2\text{O}_3$ として1.6%、 $\text{CaO}$ として0.1%を加えた。かくして酸化ニッケル/酸化亜鉛への担持量7.6%の触媒を得た。触媒の $\text{NO}$ 吸着量は0.077cc/ $\text{m}^2$ であった。また、この触媒の比表面積は105.5 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。なお触媒の炭化率は75.9g/ccであった。この触媒を用いて、反応温度以外は実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。その結果を表4に示す。

【0043】

\* \* 【表4】

反応温度 (℃)	累積通油 時間(h)	脱硫灯油硫黄分 (wtppm)	排出ガスのCH <sub>4</sub> (vol%)
285	20	0.05	1.4
	40	0.05	
	60	0.05	0.9
	110	0.05	0.7
	150		
	200	0.05	
	260		0.6
295	310	0.05	0.5
320	700	0.05	0.1
	1000	0.05	
	1200	0.05	
	1300	0.20	

## 【0044】比較例1

酢酸亜鉛27.0gと硝酸ニッケル77.8gを900mlの水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム22gを200mlの水に溶解した炭酸アンモニウム水溶液と15%のアンモニア水を加えて、炭酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルの沈澱を作り、12時間程放置した。この沈澱物を濾過、水洗後、120℃で12時間乾燥、空気を投入しながら、200℃で1時間、300℃で2時間、400℃で1時間、510℃で16時※

※間焼成して触媒調製し、酸化ニッケルの酸化亜鉛への担持量59.9%の触媒を得た。触媒のNO吸着量は0.136cc/m<sup>2</sup>であった。また、この触媒の比表面積は18.4m<sup>2</sup>/gであった。なお触媒の嵩比重は1.55g/ccであった。この触媒を用いて、実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。その結果を表5に示す。

【0045】

【表5】

累積通油 時間(h)	脱硫灯油硫黄分 (wtppm)	排出ガスのCH <sub>4</sub> (vol%)
	比較例1の触媒	比較例1の触媒
20	0.05	11.2
40		
60		9.8
110	0.05	8.2
150		
200		5.3
230		
260		
270	0.05	2.6
500	0.05	
700	0.05	
1000	0.40	

## 【0046】比較例2

酢酸亜鉛112.5gと硝酸ニッケル38.5gを1000mlの水に溶解し両者の混合溶液を調製し、この溶液に炭酸アンモニウム22gを200mlの水に溶解した炭酸アンモニウム水溶液と15%のアンモニア水を加えて、炭酸亜鉛と塩基性炭酸ニッケルの沈澱を作り、12時間程放置した。この沈澱物を濾過、水洗後、120℃で12時間乾燥、空気を投入しながら、200℃で1時間、300℃で2時間、400℃で1時間、510℃で

16時間焼成して触媒を調製した。また調製された触媒に補強材としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として3.8%、CaOとして2.7%加えた。かくして酸化ニッケルの酸化亜鉛への担持量7.6%の触媒を得た。触媒のNO吸着量は0.005cc/m<sup>2</sup>であった。また、この触媒の比表面積は14.2m<sup>2</sup>/gであった。なお触媒の嵩比重は1.295g/ccであった。この触媒を用いて、反応温度以外は実施例1と同様の反応条件下で触媒寿命の評価試験を行った。その結果を表6に示す。



【0047】

\* \* 【表6】

累積通油 時間(h)	脱硫灯油硫黄分 (wtppm)	排出ガスの $\text{CH}_4$ (vol%)
	比較例の触媒	比較例の触媒
30	0.46	0.04
50	1.4	0.01
80	2.2	<0.01

【0048】表5の結果より、 $\text{NO}$ 吸着量が高く $\text{Ni}$ 担持量が40%以上あると触媒寿命があっても、メタネーション反応を生起し、排ガス中の $\text{CH}_4$ 濃度が高くなる  
ことがわかる。また、表6の結果より、 $\text{Ni}$ 担持量が40重量%以下であっても $\text{NO}$ 吸着量の低い触媒はメタネーションは起さないが触媒活性がない、ということがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明は、燃料システム等で用いる水素を、取扱い易い灯油等の中軽質油を原料として製造する場合において、その原料の脱硫工程を、圧力30kg/cm<sup>2</sup>G以下で、 $\text{CO}_2$ を含有する水素ガスの存在下においても、かなりの高深度脱硫で可能とし、メタネーション反応を抑制でき、触媒寿命も長く、極めて工業的価値の高いものである。